

Use of hydroxyalkyl polyethylene glycol ether - has sole surfactant in rinse for dishwashing machine

Patent Number: EP-300305

International patents classification : C11D-001/72 C11D-003/20 C11D-017/00

• Abstract :

EP-300305 A Use of hydroxyalkylpolyethylene glycol ethers of formula (I) in rinses for dishwashing machines, with the usual additives, is claimed. In (I) R1 = H or 1-16C straight-chain alkyl; R2 = 4-8C (un)branched alkyl; R3 = H or 1-16C alkyl; and R1 and R3 have a total of 6-16C; n = 7-30. Specifically, R1 = 12-16C linear alkyl; R2 = n-butyl; R3 = H; n = 8-16 (9-14).

USE/ADVANTAGE (I) is the sole surfactant in the rinse and is used as a 5-65 (15-50) wt.% aq. soln. (I) may be used with solubilisers and/or hydrotropic cpds. and/or complex-formers (esp. 0-40 (10-35)% of citric acid, tartaric acid or glycolic acid, and/or technical mixts. of succinic acid, glutaric acid and adipic acid) and/or complex-formers with threshold activity (esp. 0-10 (2-7)% of 2-phosphonobutane-1,2,4-t ricarboxylic acid. (I) are stable in acid and alkali, biologically degradable and low foaming, and having good wetting action, leading to excellent drying. (0/0)

EP-300305 B Use of hydroxyalkylpolyethylene glycol ethers of formula (I) in rinses for dishwashing machines, with the usual additives, is claimed. In (I) R1 = H or 1-16C straight-chain alkyl; R2 = 4-8C (un)branched alkyl; R3 = H or 1-16C alkyl; and R1 and R3 have a total of 6-16C; n = 7-30. Specifically, R1 = 12-16C linear alkyl; R2 = n-butyl; R3 = H; n = 8-16 (9-14).

USE/ADVANTAGE (I) is the sole surfactant in the rinse and is used as a 5-65 (15-50) wt.% aq. soln. (I) may be used with solubilisers and/or hydrotropic cpds. and/or complex-formers (esp. 0-40 (10-35)% of citric acid, tartaric acid or glycolic acid, and/or technical mixts. of succinic acid, glutaric acid and adipic acid) and/or complex-formers with threshold activity (esp. 0-10 (2-7)% of 2-phosphonobutane-1,2,4-t ricarboxylic acid. (I) are stable in acid and alkali, biologically degradable and low foaming, and having good wetting action, leading to excellent drying. (11pp Dwg.No.0/0)

EP-300305 B The use of hydroxyalkyl polyethylene glycol ethers corresponding to the following general formula R1-CH(OH)-CH(R3)-(OCH₂-CH₂)_nOR₂ (I), in which R1 is hydrogen or a linear 1-16C alkyl radical, R2 is a linear or branched 4-8C alkyl radical, R3 is hydrogen or a 1-16C alkyl radical and n is a number of 7-30, with the proviso that the total number of carbon atoms in R1 and R3 is 6-16, and of mixts. of such cpds. in rinse aids for dish-washing machines in addn. to other additives typically used in rinse aids. (Dwg.0/0)

US4898621 A Dishes and glassware are rinsed in a dishwashing machine by adding a rinse aid compsn. contg. a hydroxy alkyl polyethylene glycol ether(s) R1CH(OH)CH(R3)(OCH₂CH₂)_nOR₂.

R1 is H or linear (1-16C)alkyl; R2 is linear or branched (4-8C)alkyl; R3 is H or (1-16C)alkyl; n is 7-30; such that R1 + R3 together have (6-16C). Compsn. also contains a solubiliser, hydrotrope, complexing agent, or threshold-active complexing agent.

ADVANTAGE -Has low-foam character and is stable to acids.

(6pp)

• Publication data :

Patent Family : EP-300305 A 19890125 DW1989-04 Ger 11p *
 AP: 1988EP-0111024 19880711
 DE3723873 A 19890126 DW1989-05 AP: 1987DE-3723873
 19870718
 JP01038497 A 19890208 DW1989-12 AP: 1988JP-0178908
 19880718

US4898621 A 19900206 DW1990-12 6p AP: 1988US-

0220142 19880715

EP-300305 B1 19930210 DW1993-06 C11D-001/72 Ger 11p AP:
 1988EP-0111024 19880711

DE3878330 G 19930325 DW1993-13 C11D-001/72 FD: Based
 on EP-300305 AP: 1988DE-3878330 19880711; 1988EP-0111024
 19880711

ES2051802 T3 19940701 DW1994-29 C11D-001/72 FD: Based
 on EP-300305 AP: 1988EP-0111024 19880711

JP2536904 B2 19960925 DW1996-43 C11D-001/72 6p FD:
 Previous Publ. JP1038497 AP: 1988JP-0178908 19880718

Priority n° : 1987DE-3723873 19870718

Covered countries : 4

Publications count : 8

Cited patents : DE2106819; DE2432757; DE3345349;
 JP58185700 A3...8946; No-SR.Pub

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
 Inventor(s) : ALTENSCHOEPFER T; PIORR R; PRUEHS H;
 SCHENKER G; ALTENSCHOP T; PRUHS H

• Accession codes :

Accession N° : 1989-025499 [04]
 Sec. Acc. n° CPI : C1989-011308

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A10-E08A A12-W12B
 D11-A03A1 D11-D01A D11-D06 E10-

E04M3

Derwent Classes : A97 D25 E19

• Update codes :

Basic update code : 1989-04
 Equiv. update code : 1989-05; 1989-12;
 1990-12; 1993-06; 1993-13; 1994-29



(19) Eur päisch s Patentamt
Europ an Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 300 305 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **10.02.93** (51) Int. Cl. 5: **C11D 1/72**

(21) Anmeldenummer: **88111024.1**

(22) Anmeldetag: **11.07.88**

(54) **Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern in KlarspülmitteIn für die maschinelle Geschirreinigung.**

(30) Priorität: **18.07.87 DE 3723873**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.89 Patentblatt 89/04

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.02.93 Patentblatt 93/06

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A- 3 345 349
DE-C- 2 106 819
DE-C- 2 432 757
JP-A-58 185 700

(73) Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: **Prühs, Horst**
Mecklenburger Weg 22
W-4000 Düsseldorf 30(DE)
Erfinder: **Schenker, Gilbert, Dr.**
Hermann-Hesse-Strasse 5
W-4006 Erkrath 2(DE)
Erfinder: **Altenschöpfer, Theodor, Dr.**
Einsteinstrasse 3
W-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Piorr, Robert, Dr.**
Kleselel 12
W-4030 Ratingen-Hösel(DE)

EP 0 300 305 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

B schreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirrreinigung.

- 5 Beim maschinellen Geschirrspülen werden im allgemeinen zwei meist durch Zwischenspülgänge mit reinem Wasser getrennte Spülgänge vorgesehen, in denen unterschiedliche Reinigungsmittel zum Einsatz kommen. Im eigentlichen Reinigungsgang werden alkalische Reinigungsmittel eingesetzt, um auf dem Geschirr verbliebene Speisereste abzulösen und zu emulgieren. Im sogenannten Nach- oder auch Klarspülgang werden dagegen spezielle Klarsspülmittel angewendet. Diese sind keine Reinigungsmittel, sondern 10 sollen ein gutes Netzvermögen besitzen und die Oberflächenspannung des Nachspülwassers so weit herabsetzen, daß dieses filmartig vom Geschirr abläuft und keine sichtbaren Rückstände hinterläßt, die zu Kalkflecken oder anderen Verschmutzungen führen könnten.

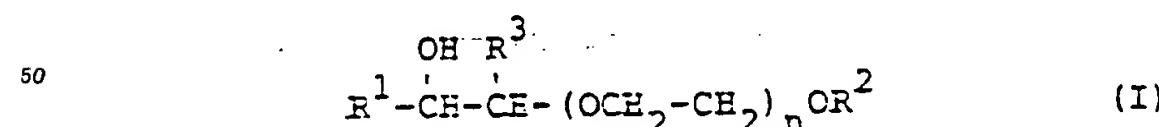
Wegen der starken Flottenbewegung in Geschirrspülmaschinen sowohl im Haushalt als auch im gewerblichen Bereich müssen die Klarsspülmittel möglichst schaumarm sein. Übliche anionaktive Netzmittel, 15 wie höhermolekulare Alkylsulfate bzw. Alkyl- oder Alkylarylsulfonate neigen stark zur Schaumbildung und sind daher als Klarsspülmittel nicht geeignet. In der Praxis finden inzwischen Mittel auf der Basis nichtionogener Tenside, beispielsweise von Ethylenoxidaddukten an Fettalkohole, Alkylphenole oder Polypropylenglykole höherer Molekulargewichte, verbreitete Anwendung.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß auch derartige nichtionische Tenside enthaltende Klarsspülmittel in den 20 für eine ausreichende Netzwirkung erforderlichen Konzentrationsbereichen meist noch nicht ausreichend schaumarm sind. Sie führen leicht zu Störungen der Maschinen durch übermäßige und stabile Schaumbildung. Dies ist - insbesondere in gewerblichen Spülmaschinen mit sehr hoher Wasserumwälzung - deswegen gegeben weil üblicherweise die etwa 80 °C heiße Klarsspülflotte in den Hauptreinigungsgang zurückgeführt wird und dort bei 50 bis 70 °C mit den alkalischen Reinigungsmitteln in Kontakt kommt. Die 25 Schaumbildung wird in diesen Zonen der Spülmaschinen noch durch in der Reinigungsflotte vorhandene Nahrungsmittelrückstände gefördert. In Haushalts-Geschirrspülmaschinen, treten derartige Schwierigkeiten zwar nur in verminderterem Umfang, prinzipiell jedoch in gleichem Maße auf.

Daher ist es notwendig, auch bei Verwendung relativ schaumarmer Ethylenoxidaddukte dem Klarsspülmittel Schaumdrücker zuzusetzen. Als solche kommen nichtionogene Alkoxylierungsprodukte, die bei 30 Klarspültemperaturen wenig wasserlöslich sind, in Betracht. Darunter fallen Ethylenoxidaddukte an höhere Alkohole, Alkylphenole oder Amine mit niedrigem Ethoxylierungsgrad oder entsprechende Addukte von Ethylenoxid und Propylenoxid oder Propylenoxid und Ethylenoxid in beliebiger Reihenfolge und in beliebigem Verhältnis. Derartige Verbindungen besitzen jedoch bei Anwendungstemperaturen keinerlei Netzwirkung und stellen daher eine Belastung des Klarsspülmittels dar.

Aus der DE-PS 21 06 819 sind aber auch schon extrem schaumarne und biologisch abbaubare Klarsspülmittel bekannt, die ausschließlich als Netzmittel wirksame Bestandteile enthalten und den Zusatz schaumdrückender Ballast-Tenside oder anderer Schaumämpfer unnötig machen. Es handelt sich dabei um Klarsspülmittel für die maschinelle Geschirrreinigung auf der Basis von nichtionogenen, schaumarmen Tensiden mit einem Gehalt an Addukten von 5 bis 20 Mol Ethylenoxid und 1 bis 10 Mol Propylenoxid an 40 sekundäre aliphatische Alkohole mit linearer Alkylkette mit 10 bis 20 C-Atomen. Gegenüber dem üblichen Spülgut (Porzellanteller, Besteckteile) aber auch an Gläsern, deren Spülung im Nachspülgang besonders schwierig ist, zeigen die genannten Addukte einen hervorragenden Ablauf- und Klartrockeneffekt. Die seinerzeitigen Anforderungen an die biologische Abbaubarkeit werden erfüllt. Heutigen gesetzlichen Erfordernissen zur Abbaubarkeit von Verbindungen, die ins Abwasser gelangen, entsprechen die genannten 45 Verbindungen jedoch nicht.

Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I)



55 in der

- R¹ für einen geradkettigen Alkylrest mit 6 bis 16 C-Atomen,
 R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,
 R³ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen und

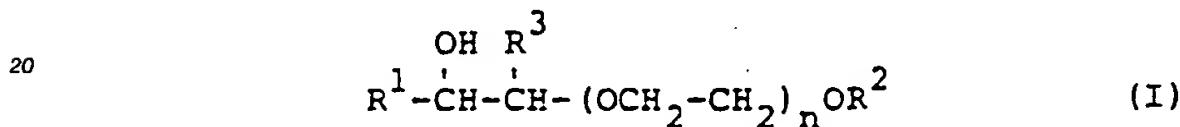
n für eine Zahl von 7 bis 12

stehen, sind aus der DE-OS 33 45 349 bekannt. Beschrieben in der gleichen Druckschrift ist auch die Verwendung der genannten Verbindungen als schaumdrückende Zusätze in schaumarmen Reinigungsmitteln. Wesentlicher Vorteil der beschriebenen Verbindungen (I) ist nicht nur ihre ausgeprägte Schaumarmut,

5 sondern auch ihre gute Säure- und insbesondere Alkalistabilität, wie sie für Reinigungsmittel wegen der in solchen Mitteln regelmäßig vorhandenen hohen Alkalikonzentrationen zwingend erforderlich ist. Außerdem weisen die beschriebenen Verbindungen (I) eine ausgesprochen gute biologische Abbaubarkeit auf, die auch aktuellen gesetzlichen Erfordernissen noch zu entsprechen vermag.

Überraschend wurde nun gefunden, daß die genannten Verbindungen eine ausgeprägt gute Eignung als
10 alleinige Tensidkomponente in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirrreinigung besitzen, da sie - wie im Stand der Technik beschrieben - nicht nur säure- und alkalistabil, sondern auch biologisch gut abbaubar sind und sich durch ihre ausgeprägte Schaumarmut auszeichnen, sondern auch - und dieses Faktum ist dem Stand der Technik zu entnehmen - einen hervorragenden Klarrockeneffekt aufgrund ihrer guten
Netzwirkung zeigen.

15 Die Erfindung betrifft daher die Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I)



25 in der

R¹ für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,

R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,

R³ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und

n für eine Zahl von 7 bis 30

30 stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R¹ und R³ enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt, in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirrreinigung neben weiteren, üblicherweise in derartigen Mitteln verwendeten Zusätzen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel (I). In dieser allgemeinen Formel (I) steht R¹ für einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen. Als solche Alkylreste kommen damit die Reste Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Pentyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl und n-Hexadecyl in Frage. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) verwendet, in der R¹ für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen steht. Derartige Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) ergeben bei ihrer Verwendung in Klarspül-
40 mitte ein besonders gutes Ablaufverhalten des Spülwassers.

In der oben genannten allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäß verwendbaren Verbindungen steht R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen. Es kommen somit die Reste n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl und n-Octyl sowie die jeweiligen verzweigten Isomere der genannten Alkylreste in Frage. Da als Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) Alkohole herangezogen werden, deren Alkylrest dem Rest R² in der oben genannten allgemeinen Formel (I) entspricht, kommen für die Herstellung also bevorzugt die linearen oder verzweigten Alkohole mit 4 bis 8 C-Atomen im Alkylrest in Frage. Darunter sind die Alkohole aus der Gruppe n-Butanol, i-Butanol, n-Amylalkohol, 9-Amylalkohol, n-Hexanol sowie die restlichen isomeren Hexanole, n-Heptanol sowie dessen verzweigtkettige Isomere sowie n-Octanol und dessen verzweigtkettige Isomere, wie z.B. 2-Ethylhexanol, zu verstehen. Für die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), die unten näher beschrieben wird, können die genannten Alkohole einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Dies hat zur Folge, daß auch die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nicht ausschließlich als Einzelverbindungen, sondern auch als Gemische entstehen. Für die Verwendung der genannten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in Klarspülmitteln kommen somit auch Gemische der Verbindungen in Frage; auch diese Ausführungsform wird von der vorliegenden Erfindung mit umfaßt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäß Verwendung werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt, in der R² für einen n-Butylrest steht.

Entsprechend der erfindungsgemäß Verwendung werden in Klarspülmitteln Verbindungen der allge-

meinen Formel (I) eingesetzt, in der R³ für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen steht. Neben Wasserstoff kommen also als Substituent R³ dieselben Alkylreste wie für R¹ in Frage.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung ist der Einsatz von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I) vorgesehen, in der R¹ für einen linearen

- 5 Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen und R³ für Wasserstoff steht. Derartige Verbindungen ergeben besonders gute Klarspüleffekte: sie sind außerdem aus entsprechenden Epoxiden zugänglich, in denen der Oxiranring endständig ist und die sich demzufolge besonders gut zu Verbindungen der allgemeinen Formel (I) umsetzen lassen.

10 In der allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäß verwendbaren Hydroxyalkylpolyethylenglykolether steht n für eine Zahl im Bereich von 7 bis 30. Dies bedeutet nichts anderes, als daß - bei der Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) - der Ausgangsalkohol aus der oben genannten Gruppe im Molverhältnis 1 : 7 bis 1 : 30 mit Ethylenoxid ethoxyliert wird. Die entsprechende Zahl von wiederkehrenden Ethoxy-Einheiten ergibt sich dann auch für die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I). Bevorzugt verwendet werden Verbindungen (I), in deren allgemeiner Formel n für eine Zahl 15 im Bereich von 8 bis 16 steht. Besonders gute Klarspüleffekte werden - aufgrund des guten Netzverhaltens - mit solchen Verbindungen (I) erzielt, in deren allgemeiner Formel n für eine Zahl im Bereich von 9 bis 14 steht.

15 Wie oben beschrieben, werden als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) lineare oder verzweigte Alkohole mit 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt, wobei es möglich ist, die Alkohole sowohl einzeln als auch im Gemisch, beispielsweise im Gemisch mehrerer Isomerer, einzusetzen. Umsetzungspartner der genannten Alkohole ist dann Ethylenoxid, wobei das Molverhältnis der Reaktionspartner der Ethoxylierungsreaktion (Alkohol : Ethylenoxid) im Bereich von 1 : 7 bis 1 : 30 liegt. Entsprechend ist n in den Ausgangsstoffen für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine Zahl im Bereich von 7 bis 30.

20 25 Die erhaltenen Alkoholethoxylate werden zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen (I) mit Epoxiden mit 10 bis 18 C-Atomen umgesetzt. Für diese Umsetzung kommen sowohl 1,2-Epoxide als auch Verbindungen mit innenständigem Oxiranring in Frage. Epoxide mit endständigem Oxiranring und 30 12 bis 16 C-Atomen im Alkylrest R haben sich als besonders geeignet erwiesen. Auch Gemische von Epoxiden unterschiedlicher Kettenlänge können in die Umsetzung zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen (I) eingesetzt werden. Die Umsetzung findet üblicherweise in Gegenwart geeigneter, meist alkalischer Katalysatoren statt. Diese werden dem Reaktionsgemisch in einer Menge von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Epoxidmenge, zugesetzt. Das Molverhältnis Alkoholalkoxylat : Epoxid liegt für die Umsetzung zweckmäßigerverweise annähernd im Bereich von 1 : 1. Während der Umsetzung, die üblicherweise mehrere Stunden in Anspruch nimmt, wird das Reaktionsgemisch auf 35 Temperaturen im Bereich von 100 bis 200 °C, vorzugsweise im Bereich von 120 bis 180 °C erhitzt. Der Grad der Umsetzung läßt sich leicht durch eine Bestimmung des Epoxidgehaltes des Gemisches ermitteln. Im allgemeinen genügt eine Reaktionszeit von 4 bis 8 h bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 170 °C.

40 45 Erfindungsgemäß werden die Verbindungen der oben genannten allgemeinen Formel (I) in Klarspülmitteln als alleinige Tensidkomponente verwendet. Klarspülmittel, die Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) als alleinige Tensidkomponente enthalten, weisen gegenüber dem Stand der Technik nicht nur den Vorteil einer ausgeprägten Schaumarmut auf, sondern gewährleisten auch, daß hinsichtlich dieser Tensidkomponente keine Probleme mit den Erfordernissen der biologischen Abbaubarkeit zu befürchten sind. Darüber hinaus zeigen derartige Klarspülmittel ein hervorragendes Netzverhalten; selbst Gläser, deren Klarspülung nach dem Stand der Technik immer als problematisch angesehen wurde, werden einwandfrei klargespült und lassen sich so selbst mit in Gewerbebetrieben üblicherweise eingesetzten Geschirrspülern mit gutem Ergebnis, d.h. ohne Flecken und Schlieren spülen.

50 55 Es ist natürlich auch möglich und fällt unter die erfindungsgemäße Verwendung, die Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) mit geringen Mengen anderer, nichtionischer Tenside zu verschneiden. Dies kann beispielsweise zum Zwecke der Verbilligung der Rezeptur geschehen. Geeignete andere, nichtionische Tenside sind beispielsweise ausreichend abbaubare Ethylenoxidaddukte an Fettalkohole oder Anlagerungsprodukte von Propylenoxid oder Butylenoxid an Fettalkoholethoxylate. Die Qualität der Klarspülmittel unter Verwendung der erfindungsgemäß einzusetzenden Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) erfährt dadurch keine wesentliche Änderung, insbesondere keine Verschlechterung. Wie oben betont, ist es jedoch bevorzugt, einen Hydroxyalkylpolyethylenglykolether der allgemeinen Formel (I) oder aber Gemische zweier oder mehrerer derartiger Verbindungen ohne den Zusatz anderer nichtionischer Tenside in Klarspülmitteln zu verwenden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen (I) werden in den Klarspülmitteln in einer Konzentra-

tion von 5 bis 65 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klarspülmittel, eingesetzt. Dabei werden - dem wäßrigen Spülvorgang entsprechend - vorzugsweise wäßrige Lösungen eingesetzt, die eine schnelle Verteilung bzw. Lösung der Verbindungen (I) in der Spülflüssigkeit ermöglichen. Der bevorzugte Konzentrationsbereich für die Verwendung der Verbindungen (I) liegt bei 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das

5 Gesamtgewicht der Klarspülmittel.

Der erfindungsgemäßen Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) entspricht es auch, den Klarspülmitteln weitere Substanzen zuzusetzen, die üblicherweise in derartigen Klarspülmitteln verwendet werden. So kann es zur Erzielung einer ausreichenden Temperaturstabilität sinnvoll sein, lösungsvermittelnde Substanzen in die Rezepturen einzuarbeiten. Als solche sind ein- oder mehrwertige Alkohole zu nennen, von denen Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, Ethylenglykol und Propylenglykol bevorzugt sind.

10 Ebenfalls geeignet sind hierfür die Alkalosalze niedermolekularer Alkylbenzolsulfonsäuren wie Natrium-cumolsulfonat, Natriumxylosulfonat oder Natriumtoluolsulfonat, die aus dem Stand der Technik bekannt sind.

Die Einsatzmengen der genannten lösungsvermittelnden Substanzen können im Bereich zwischen 0 15 und 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, liegen. Die genaue Menge richtet sich - neben anderen Parametern - nach dem Trübungspunkt des verwendeten Tensids sowie der gewünschten Lagerstabilität und kann in den genannten Grenzen beliebig variiert werden, ohne die durch die Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) erzielten ausgezeichneten Klarspüleffekte in irgendeiner Weise zu beeinflussen.

20 Zusätzlich können neben der Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) den Klarspülmitteln noch weitere, in derartigen Mitteln üblicherweise verwendete Substanzen zugesetzt werden. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Komplexbildner zu nennen, die eine Ablagerung von Kalkrückständen auf dem Geschirr bei Benutzung von nichtenthärtetem Wasser im Klarspülgang verhindern sollen.

Derartige Komplexbildner können in Mengen von 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, bevorzugt in Mengen von 10 bis 35 Gew.-%, zugesetzt werden. Komplexbildner, die sich in diesem Zusammenhang bewährt haben, sind beispielsweise Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure, Nitrilotriessigsäure oder handelsübliche technische Gemische aus Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure (erhältlich unter dem Namen "Sokalan DCS"® von der Firma BASF). Ebenfalls einsetzbar sind Komplexbildner, die Threshold-wirksame Eigenschaften besitzen, sofern diese physiologisch unbedenklich und damit im 30 Bereich der maschinellen Spülung von Gegenständen einsetzbar sind, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen. Als derartige Komplexbildner sind beispielsweise 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure und vergleichbare Verbindungen zu nennen. Erstere ist beispielsweise unter dem Namen "Bayhibit AM"® erhältlich. Hierbei können die Einsatzkonzentrationen geringer als die für die oben genannten Komplexbildner sein und bei 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, liegen.

35 Weiterhin ist es möglich, den Klarspülmitteln in Ergänzung zu den erfindungsgemäß verwendeten Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern (I) und/oder den oben genannten Substanzen auch in üblicher Weise für den Einsatz in Klarspülmitteln übliche Farbstoffe, Duftstoffe und Konservierungsmittel zuzugeben. Diese verändern das Klarspülverhalten der Verbindungen (I) in keiner Weise.

40 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

Herstellung einer Verbindung der allgemeinen Formel (I) ($R^1 = n\text{-Dodecyl}$, $R^2 = n\text{-Butyl}$, $R^3 = H$, $n = 10$)

45 484 g (1 Mol) Anlagerungsprodukt von 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol n-Butanol, 227,5 g (1 Mol) lineares 1,2-Epoxytetradecan und 1,3 g Natriummethanolat (30 %ige Lösung in Methanol) wurden im Vakuum zwecks Entfernung des mit dem Katalysator eingebrachten Methanols auf 100 °C erwärmt und dann unter Röhren unter einer Inertgasatmosphäre 6 h auf 160 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde nach dem 50 Abkühlen mit der äquivalenten Menge Essigsäure neutralisiert und filtriert.

Die analytisch bestimmte Hydroxylzahl des Produktes betrug 80. Der Trübungspunkt in Wasser, bestimmt nach DIN 53 917, lag bei 28 °C.

Beispiele 2 bis 8

55 Entsprechend der in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehensweise wurden weitere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt. Die für die Struktur charakteristischen Angaben sowie die Trübungspunkte der erhaltenen Verbindungen, bestimmt nach DIN 53 917 in Wasser, sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu

EP 0 300 305 B1

entnehmen.

Tabelle 1

Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Beispielen 2 bis 8 ($R^3 = H$)				
Beispiel	R^1	R^2	n	Trübungspunkt in Wasser ($^{\circ}C$)
2	n-Octyl	n-Butyl	9	31
3	n-Tetradecyl	n-Butyl	9	24
4	n-Dodecyl	n-Hexyl	10	25
5	n-Decyl	n-Butyl	11	31
6	n-Dodecyl	n-Butyl	14	42
7	n-Dodecyl	n-Butyl	19	54
8	n-Decyl	n-Butyl	29	66

Beispiel 9

20 Bestimmung des Schaumverhaltens

In einem Schaumstampfertest (Handstampfmethode nach DIN 53 902) wurde das Schaumverhalten der Klarspülertenside (0,2 g/l) in 200 ml einer wäßrigen, alkalischen Reinigerflotte aus Alkalitriphosphaten, Alkalisilikaten, Kaliumhydroxid und Chlorbleichlauge (3 g/l Perclin intensiv Flüssigreiniger® der Henkel KGaA) bestimmt. Das Wasser war entwässert, die Temperatur betrug 65 $^{\circ}C$. Es wurde 20 mal in einem Meßzylinder gestampft und die Schaumhöhe nach 10, 30 und 60 sec abgelesen.

Alkalität und Temperatur entsprechen den Bedingungen in einer gewerblichen Geschirrspülmaschine.

Zusätzlich wurde diesen Gemischen noch 2 g/l frisch geschlagenes Frischei zugegeben, um die nahrungsmittelschaumdämpfende Wirkung zu prüfen. Die Ergebnisse des Tests sind der folgenden Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Verb. aus Bsp.	Schaumverhalten der Verbindungen der Beispiele 1 bis 8					
	nach 10 sec	nach 30 sec	nach 60 sec	nach 10 sec	nach 30 sec	nach 60 sec
1	10	10	10	15-20	15	15
2	5	5	0-5	20	15	15
3	0-5	0-5	0-5	10	5-10	5-10
4	10	10	10	15	15	15
5	10	5	5	10	5-10	5-10
6	7	7	5	15	10	8
7	10	9	7	22	18	15
8	43	40	35	60	50	45
ohne Tensid	0	0	0	160	160	160

50 Ergebnis:

Diese Verbindungen waren also äußerst schaumarm und drückten den Nahrungsmittelschaum ohne weitere Zusätze schaumdämpfender Verbindungen gut.

55 Beispiel 10

Prüfung der biologischen Abbaubarkeit

EP 0 300 305 B1

Die biologische Abbaubarkeit der beanspruchten Addukte wurde in OECD-Screening Test (RVO zum Waschmittelgesetz) überprüft und in der BiAS-Abnahme nach 19 Tagen angegeben.

Ebenfalls gemessen wurde die Abbaubarkeit gemäß der im Chemikaliengesetz ausgewiesenen GF-Prüfmethode auf "ready biodegradability" nach der GF/BSB-Test-Vorschrift (COD/Chemical Oxygen Demand).

Die Werte wurden für die Verbindung aus Beispiel 1 sowie für zwei Vergleichsprodukte bestimmt. Sie sind der nachfolgenden Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3

10

Ergebnisse der Prüfung der biologischen Abbaubarkeit			
		% BiAS Abnahme nach 19 Tagen	% BSB/COD nach 30 Tagen
	Verbindung aus Bsp. 1	92	58
15	Vergleichsprodukt I (sek.-C ₁₁₋₁₅ -Fettalkohol + 8 EO + 5 PO; Trübungspunkt: 33 °C)	77	20
20	Vergleichsprodukt II (C ₁₂₋₁₄ -Fettalkohol + 5 EO + 4 PO; Trübungspunkt: 28 °C)	96	40-50

25

Ergebnis:

Die Abbaubarkeitsforderung nach EG-Richtlinie wird somit voll erfüllt.

30 Beispiele 11 bis 15

Prüfung verschiedener Klarspülmittel, die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthielten, im Praxistest

Beispiel 11

35

Ein Klarspülmittel folgender Zusammensetzung wurde in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine geprüft.

40

15 %	Verbindung aus Beispiel 5
8 %	Na-Cumolsulfonat
10 %	Citronensäure (wasserfrei)
0,3 %	Zitronenparfumöl
66,7 %	Wasser (vollentsalzt)

45

Bei Anwendung im 65 °C heißen Klarspülgang ergab sich insbesondere an Gläsern ein ausgezeichneter Klarrockeneffekt im geprüften Dosierungsbereich von 0,1 bis 0,8 g/l Klarspüler.

Beispiel 12

50

33 %	Verbindung aus Beispiel 1
3 %	Na-Toluolsulfonat
64 %	Wasser (vollentsalzt)

55

Diese Rezeptur bewirkte in einer gewerblichen Mehrtankanlage in allen Zonen (65 °C Reinigerzone, 43 °C Vorräumzone mit starker Schmutzbelastung) keine störende Schaumentwicklung. Der Klarrockeneffekt war im gesamten Dosierungsbereich 0,1 bis 1,3 g/l gut.

EP 0 300 305 B1

Beispiel 13

5	8 %	Verbindung aus Beispiel 8
	17 %	Verbindung aus Beispiel 1
	10 %	Isopropanol
	65 %	Wasser

10 In diesem Beispiel wurde die oberhalb 40 °C stärker schäumende, dafür jedoch besser netzende Verbindung aus Beispiel 8 mit der ab 30 °C schaumarmen Verbindung aus Beispiel 1 kombiniert, wodurch ein ab 40 °C schaumarmer, Kunststoffteile gut netzender Klarspüler entstand.

Die Prüfung erfolgte mit 0,8 g/l in einer gewerblichen Mehrtankgeschrirrspülmaschine, mit gutem Klarspülergebnis.

15

Beispiel 14

Es wurde ein Hydroxyalkylpolyethylenglykolether (I) mit einem Fettalkoholethylenglykolpropylenglykolether verschritten und in einer gewerblichen Eintankmaschine überprüft.

20

25

15 %	Verbindung aus Beispiel 3
10 %	Fettalkohol (C_{12-14}) + 5 EO + 4 PO
4 %	Na-Cumolsulfonat
10 %	Zitronensäure
5 %	Sokalan DCS® (Dicarbonsäuregemisch, vgl. Seite 11, Zeile 34)
56 %	Wasser

Der Klarspüler war ab 30 °C schaumarm und bewirkte mit 0,1 bis 1,0 g/l einen guten Klarrockeneffekt
30 ohne störende Schaumentwicklung bei der Reinigung von angeschmutztem Mittagsgeschirr.

Beispiel 15

35

40

25 %	Verbindung aus Beispiel 6
1 %	Na-Cumolsulfonat
1 %	2-Phosphonobutan-1.2.4-tricarbonsäure (Bayhibit AM®)
0,4 %	Na-Benzoat
72,6 %	Wasser

Der Klarspüler war ab 43 °C schaumarm in der Anwendungsfolte. Sowohl in einer Haushalts- als auch in einer gewerblichen Geschirrspülmaschine wurde mit 0,1 bis 1,0 g/l ein guter Klarrockeneffekt bewirkt.

Beispiel 16

Vergleichende Prüfung des Klarrockeneffekts

Als Vergleich wurde der Klarrockeneffekt von zwei der erfindungsgemäß verwendeten Tenside dem
50 eines weniger gut abbaubaren Tensids (sek.-C₁₁₋₁₅-Alkohol + 8 EO + 5 PO) gegenübergestellt. Die Versuche erfolgten in einer Haushaltsgeschirrspülmaschine (enthärtetes Wasser; 300 mg Salzbelastung) mit einem Reinigungs- und einem Klarspülgang, wobei Noten von 1 (sehr schlecht) bis 10 (optimale Klarspülung; höchste mögliche Note) vergeben wurden. Die Dosierung der Tenside im Klarspülgang lag bei 0,02 bis 0,1 g/l. Als Spülgegenstehen dienten Trinkgläser, da diese in bezug auf Flecken, Schlieren und Streifen am
55 empfindlichsten sind. Daß die Note 10 hierbei nicht erreicht wurde, liegt an der sehr kritischen Benotung sowie an dem Umstand, daß das verwendete Wasser enthärter, jedoch nicht entsalzt war. Note 10 ist nur bei Verwendung von vollentsalztem Wasser möglich.

Tabelle 4

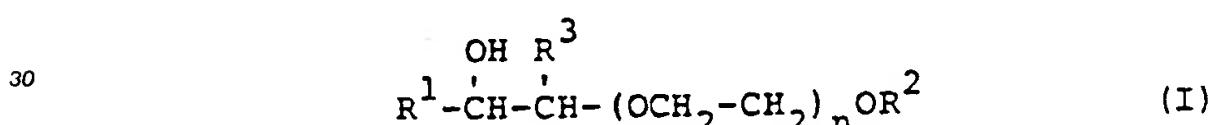
Bewertung des Klarrockeneffekts				
5	Klarspülmittel	Klarrockeneffektnote bei einer Tensiddosierung (g/l) von		
		0,02	0,06	0,1
10	Verbindung aus Bsp. 5	5,8	6,0	5,7
10	Verbindung aus Bsp. 6	6,3	6,0	6,2
15	Vergleichsprodukt (DE-PS 21 06 819; sek.-C ₁₁₋₁₅ -Fettalkohol + 8 EO + 5 PO; Trübungspunkt: 34 °C	6,1	6,0	5,7

Ergebnis:

20 Es zeigte sich, daß die Klarrockeneffektnote für die erfindungsgemäß verwendeten sehr gut abbaubaren Hydroxyalkylpolyethylenglykolether (I) vergleichbar bis besser ist als die des geprüften Vergleichsproduktes mit einer eindeutig weniger guten biologischen Abbaubarkeit nach dem GF/BSB-Test.

Patentansprüche

25 1. Verwendung von Hydroxyalkylpolyethylenglykolethern der allgemeinen Formel (I)



in der

R¹ für Wasserstoff oder einen geradkettigen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen,R² für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 4 bis 8 C-Atomen,R³ für Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 16 C-Atomen und

n für eine Zahl von 7 bis 30

35 stehen, mit der Maßgabe, daß die Gesamtzahl der in R¹ und R³ enthaltenen C-Atome 6 bis 16 beträgt und von Mischungen mehrerer derartiger Verbindungen in Klarspülmitteln für die maschinelle Geschirrreinigung neben weiteren, üblicherweise in derartigen Mitteln verwendeten Zusätzen.

- 40 2. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der R¹ für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen und R³ für Wasserstoff steht.
- 45 3. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der R² für einen n-Butylrest steht.
- 50 4. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der n für eine Zahl im Bereich von 8 bis 16, bevorzugt im Bereich von 9 bis 14, steht.
- 55 5. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1, in der R¹ für einen linearen Alkylrest mit 12 bis 16 C-Atomen, R² für einen n-Butylrest, R³ für H und n für eine Zahl im Bereich von 9 bis 14 stehen.
- 60 6. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Ansprüchen 1 bis 5 in wässriger Lösung in Mengen von 5 bis 65 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Klarspülmittel.

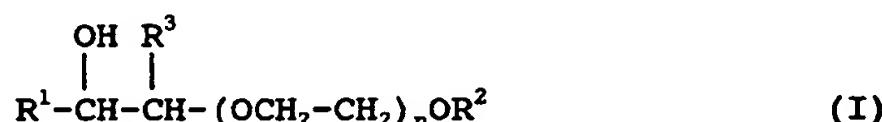
7. Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach Ansprüchen 1 bis 6 unter Zusatz von lösungsvermittelnden und/oder hydrotropen Substanzen und/oder Komplexbildnern und/oder Threshold-wirksamen Komplexbildnern.
- 5 8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komplexbildner Zitronensäure, Weinsäure, Glykolsäure und/oder technische Gemische von Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure in Mengen von 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, zusetzt.
- 10 9. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als Threshold-wirksamen Komplexbildner 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Klarspülmittel, zusetzt.

Claims

15

1. The use of hydroxyalkyl polyethylene glycol ethers corresponding to the following general formula

20



in which

- 25 R^1 is hydrogen or a linear C_{1-16} alkyl radical,
 R^2 is a linear or branched C_{4-8} alkyl radical,
 R^3 is hydrogen or a C_{1-16} alkyl radical and
n is a number of 7 to 30,

with the proviso that the total number of carbon atoms in R^1 and R^3 is 6 to 16,

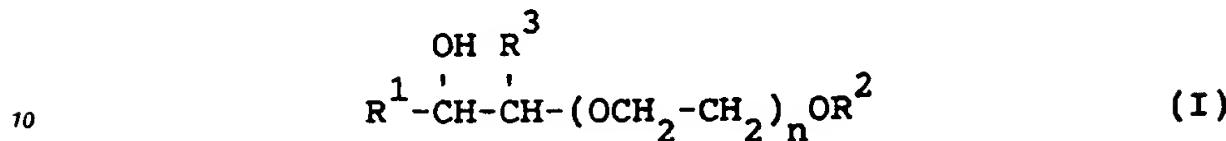
30 and of mixtures of such compounds in rinse aids for dish-washing machines in addition to other additives typically used in rinse aids.

2. The use of compounds corresponding to general formula (I) as claimed in claim 1, in which R^1 is a linear C_{12-16} alkyl radical and R^3 is hydrogen.
- 35 3. The use of compounds corresponding to general formula (I) as claimed in claim 1, in which R^2 is an n-butyl radical.
- 40 4. The use of compounds corresponding to general formula (I) as claimed in claim 1, in which n is a number of 8 to 16 and preferably a number of 9 to 14.
- 45 5. The use of compounds corresponding to general formula (I) as claimed in claim 1, in which R^1 is a linear C_{12-16} alkyl radical, R^2 is an n-butyl radical, R^3 is H and n is a number of 9 to 14.
- 50 6. The use of compounds corresponding to general formula (I) as claimed in claims 1 to 5 in aqueous solution in quantities of 5 to 65% by weight and preferably in quantities of 15 to 50% by weight, based on the total weight of the rinse aid.
- 55 7. The use of compounds corresponding to general formula (I) as claimed in claims 1 to 6 with addition of solubilizers and/or hydrotropes and/or complexing agents and/or threshold-active complexing agents.
8. The use claimed in claim 7, characterized in that citric acid, tartaric acid, glycolic acid and/or technical mixtures of succinic acid, glutaric acid and adipic acid are used as complexing agents in quantities of 0 to 40% by weight and preferably in quantities of 10 to 35% by weight, based on the rinse aid as a whole.
- 55 9. The use claimed in claim 7, characterized in that 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid is added as the threshold-active complexing agent in a quantity of 0 to 10% by weight and preferably in a

quantity of 2 to 7% by weight, based on the rinse aid as a whole.

R vendications

- 5 1. Utilisation d'éthers d'hydroxyalcoylpolyéthylèneglycol de formule générale (I)



dans laquelle

- 15 R¹ représente de l'hydrogène ou un radical alcoyle à chaîne droite ayant de 1 à 16 atomes de carbone,
- 20 R² représente un radical alcoyle à chaîne droite ou ramifié ayant de 4 à 8 atomes de carbone,
- 25 R³ représente de l'hydrogène ou un radical alcoyle ayant de 1 à 16 atomes de carbone et
- 30 n représente un nombre allant de 7 à 30 sous réserve que le nombre total des atomes de carbone contenus dans R¹ et R³ s'élève de 6 à 16
- 35 et de mélanges de plusieurs composés de ce type dans des compositions de rinçage clair, pour le lavage de la vaisselle à la machine, à côté d'additifs supplémentaires, utilisés habituellement dans des compositions de ce genre.
- 40 2. Utilisation de composés de formule générale (I) selon la revendication 1, dans laquelle R¹ représente un radical alcoyle linéaire ayant de 12 à 16 atomes de carbone et R³ de l'hydrogène.
- 45 3. Utilisation de composés de formule générale (I) selon la revendication 1, dans laquelle R² représente un radical n-butyle.
- 50 4. Utilisation de composés de formule générale (I) selon la revendication 1, dans laquelle n représente un nombre dans la zone allant de 8 à 16, de préférence dans la zone de 9 à 14.
- 55 5. Utilisation de composés de formule générale (I) selon la revendication 1, dans laquelle R¹ représente un radical alcoyle linéaire ayant de 12 à 16 atomes de carbone, R² représente un radical n-butyle, R³ représente de l'hydrogène et n représente un nombre dans la zone de 9 à 14.
- 60 6. Utilisation de composés de formule générale (I) selon les revendications 1 à 5, en solution aqueuse, en quantités allant de 5 à 65 % en poids, de préférence de 15 à 50 % en poids, rapporté au poids total de la composition de rinçage clair.
- 65 7. Utilisation de composés de formule générale (I) selon les revendications 1 à 6, en ajoutant des substances qui solubilisent et/ou hydrotropes et/ou des agents complexants et/ou des agents complexes "actifs limite".
- 70 8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'on ajoute comme agent complexant de l'acide citrique, de l'acide tartrique, de l'acide glycolique et/ou des mélanges industriels d'acide succinique, d'acide glutarique et d'acide adipique en quantités allant de 0 à 40 % en poids, de préférence de 10 à 35 % en poids, rapporté à la quantité totale de la composition de rinçage clair.
- 75 9. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'on ajoute comme agent complexant "actif limite" de l'acide 2-phosphonobutane 1,2,4-tricarboxylique en quantité allant de 0 à 10 % en poids, de préférence de 2 à 7 % en poids, rapporté à la composition totale de rinçage clair.